

9、E 4387-04

MANUFACTURE OF SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL

Patent number: JP8264190

Publication date: 1996-10-11

Inventor: FUKUOKA HIROKO; UCHIDA MAKOTO; EDA NOBUO

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: H01M4/88; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10

- european:

Application number: JP19960001981 19960110

Priority number(s):

Also published as:

US5723173 (A1)

DE19602629 (A1)

Abstract of JP8264190

PURPOSE: To accomplish the uniform adhesion of a solid high polymer electrolyte to a catalyst so as to increase a reaction area in an electrode in a solid high polymer type fuel cell.

CONSTITUTION: A manufacturing method for a solid high polymer type fuel cell consists of a process in which a dispersion liquid is obtained by dispersing carbon fine powder 13 carrying a precious metal catalyst in an organic solvent, a process in which solid electrolyte colloid is obtained by mixing the dispersion liquid with solid high polymer electrolyte 5 alcohol solution 14 and a mixture liquid is obtained by adsorbing the colloid on the carbon powder, a process in which an electrode is produced by applying the mixture liquid on one side of a gas diffusion layer, and a process in which the electrode is pressed and integrated on at least one side of a solid high polymer electrolyte film. For the organic solvent, a substance which is provided with a polar group other than a hydroxyl group and is 1-8 in the number of carbons in a carbon chain combined with the polar group, or a substance or a mixture with a dielectric constant of 3-10 is used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-264190

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl.*

H 01 M 4/88
4/86
8/02
8/10

識別記号 庁内整理番号

F I

H 01 M 4/88
4/86
8/02
8/10

技術表示箇所

K
B
E

審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全16頁)

(21)出願番号

特願平8-1981

(22)出願日

平成8年(1996)1月10日

(31)優先権主張番号 特願平7-10579

(32)優先日 平7(1995)1月26日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平7-10580

(32)優先日 平7(1995)1月26日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 福岡 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

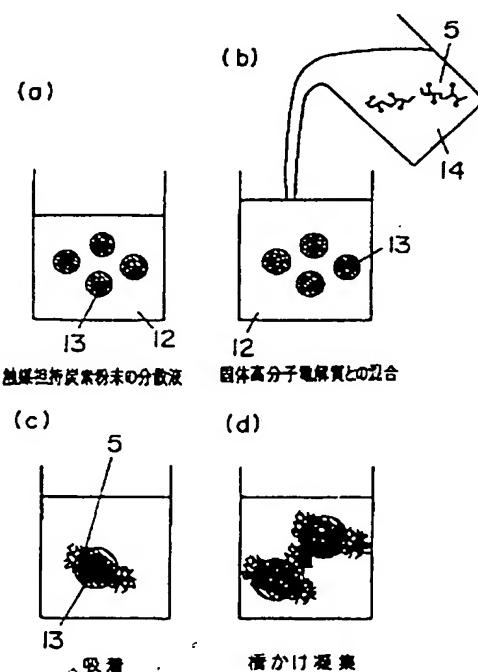
(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の製造法

(57)【要約】

【課題】 本発明は固体高分子型燃料電池に関するものであって、固体高分子電解質と触媒を均一に付着させることによって電極の反応面積を増大させることを課題とする。

【解決手段】 有機溶媒に貴金属触媒を担持した炭素微粉末13を分散させて分散液を得る工程と、前記分散液と固体高分子電解質5のアルコール溶液14とを混合して固体電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作成する工程と、この電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程を備え、前記有機溶媒としては、水酸基以外の極性基を持ちかつこの極性基に結合する炭素鎖の炭素数が1~8であるもの、あるいは誘電率が3~10の単独あるいは混合物を用いたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒に、貴金属触媒を担持した炭素粉末を分散させて分散液を得る工程と、前記分散液と、固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合し、固体高分子電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなる固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 2】 有機溶媒は、水酸基以外の極性基をもちかつこの極性基に結合する炭素鎖の炭素数が1～8である請求項1記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 3】 有機溶媒は、分子内にエステル基を有しかつ炭素数1～7の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 4】 有機溶媒は、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数3～5の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 5】 有機溶媒は、分子内にカルボニル基を有しかつ炭素数4～8の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 6】 有機溶媒は、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数1～5の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 7】 有機溶媒は、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数1～6の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 8】 有機溶媒は、誘電率3～10の単独かあるいはその混合物である請求項1記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 9】 固体高分子電解質のアルコール溶液は分散液を攪拌しながら滴下する請求項1、2または8記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 10】 前記工程にフッ素樹脂によって撥水処理された炭素粉末を混合する工程を加えた請求項1、2または8記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 11】 撥水処理された炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末に対して重量比で10～50%加えられ、かつ撥水処理のためのフッ素樹脂を重量比で総量の25～70%有している請求項10記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 12】 有機溶媒と固体高分子電解質のアルコ

ール溶液とを混合して、固体高分子電解質のコロイドを生成、分散させたコロイド状分散液を得る工程と、前記コロイド状分散液に貴金属触媒を担持した炭素粉末を添加して炭素粉末の表面に固体高分子電解質のコロイドを吸着させた混合液を得る工程と、前記混合液にフッ素樹脂によって撥水処理された炭素粉末を添加する工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなる固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 13】 有機溶媒は、水酸基以外の極性基をもちかつこの極性基に結合する炭素鎖の炭素数が1～8である請求項1記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 14】 有機溶媒は、分子内にエステル基を有しかつ炭素数1～7の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 15】 有機溶媒は、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数3～5の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 16】 有機溶媒は、分子内にカルボニル基を有しかつ炭素数4～8の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 17】 有機溶媒は、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数1～5の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 18】 有機溶媒は、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数1～6の炭素鎖を有する単独溶媒あるいはその混合物である請求項1あるいは2記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 19】 有機溶媒は、誘電率3～10の単独かあるいはその混合物である請求項1記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 20】 前記工程にフッ素樹脂によって撥水処理された炭素粉末を混合する工程を加えた請求項12、13または19記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【請求項 21】 撥水処理された炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末に対して重量比で10～50%加えられ、かつ撥水処理のためのフッ素樹脂を重量比で総量の25～70%有している請求項20記載の固体高分子型燃料電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素

などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、とくに固体高分子を電解質に用いた燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つは、固体高分子電解質膜と電極との界面での、反応ガスの供給路となる細孔と含水によりプロトン導電性を持った固体高分子電解質と電子導電体の電極材料とが形成する三相界面における反応面積の広さである。

【0003】これまでこの三相界面を増大させるために、電極材料と固体高分子電解質とを混合分散させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭62—61118号公報、特公昭62—61119号公報では、固体高分子電解質の溶液と触媒化合物の混合物を固体高分子膜上に塗着し、電極材料とホットプレスした後触媒化合物を還元する方法、もしくは還元後塗着し、ホットプレスを行う方法を用いていた。

【0004】特公平2—48632号公報では、多孔質電極を成型後、電極上にイオン交換膜樹脂の溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法を用いていた。また、特開平3—184266号公報では、高分子樹脂表面に固体高分子電解質を被覆した粉末を、特開平3—295172号公報では固体高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法をそれぞれ用いている。特開平5—36418号公報では、固体高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

【0005】以上の特許はすべて固体高分子電解質の溶液にはアルコール類の溶媒を用いている。さらに米国特許5,211,984号明細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作成し、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)製フィルム上に成型した後固体高分子電解質膜表面に転写する方法、もしくは固体高分子電解質膜の交換基をNa型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して125℃以上で加熱乾燥し、交換基を再度H型に置換する方法が報告されている。

【0006】また固体高分子型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するには、電極触媒層に反応ガスの供給路(ガスチャネル)を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要となる。そこでフッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。

【0007】例えば特開平5—36418号公報ではPTFE粉末と触媒を担持した炭素粉末とを固体高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平4—264367号公報では触媒を担持した

炭素粉末とPTFEのコロイド液との混合液を用いて電極を作製している。

【0008】さらにJ. Electroanal. Chem. 197(1986)の195頁では、PTFEにより撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製している。一方、米国特許5,211,984号明細書では、上記のような撥水材を用いずに固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固体高分子電解質溶液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水材、あるいは撥水処理された炭素粉末を同時に添加すると、撥水材や撥水処理された炭素粉末に固体高分子電解質が多く吸着し、その分だけ固体高分子電解質と触媒との接触度合いが不十分で不均一な状態となり、電極とイオン交換膜との界面に十分な反応面積が確保できないという欠点を有していた。

【0010】また、アルコール類の溶媒を用いた分散液を多孔質基板上に塗布した場合、または上記のインク状分散液を多孔質基板上に塗布した場合は、基板内部に分散液が侵入もしくは透過してしまうため、基板表面部分に直接に成型することができず、転写などの複雑な加工技術を必要とした。

【0011】さらに上記に記載の膜表面にインク状分散液を直接塗布する方法では、膜の交換基を何度も置換する複雑な製造技術を必要とした。

【0012】また上記のフッ素樹脂の添加方法では、フッ素樹脂によって触媒粒子が過多に被覆されて反応面積が減少し、分極特性が低下するという欠点を有していた。一方上記のJ. Electroanal. Chem. 197(1986) 195頁のようにPTFEによって撥水処理した炭素粉末を用いると、PTFEによる触媒粒子の被覆は抑制できるが、固体高分子電解質を用いた場合の撥水処理した炭素粉末の添加の有無やその添加率による効果の検討が行われていなかった。また触媒を担持した炭素粉末と固体高分子電解質のみで電極を作製すると、生成水によるフラッディングによって高電流密度での電池電圧が低くなるか、あるいは不安定となるという欠点を有していた。

【0013】本発明は上記従来の課題を解決するもので、固体高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させることによって電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0014】また、フッ素樹脂を添加して触媒を過多に被覆することなくガスチャネルを形成し、電極のガス透過能を高め、高電流密度域でより高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、本発明は有機溶媒に貴金属触媒を担持した炭素粉末を分散させて分散液を得る工程と、この分散液と固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合し、固体電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなるものである。

【0016】また別の方法として、本発明は有機溶媒と固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合して、固体高分子電解質のコロイドを生成、分散させたコロイド状分散液を得る工程と、前記コロイド状分散液に貴金属触媒を担持した炭素粉末を添加して炭素粉末の表面に固体高分子電解質のコロイドを吸着させた混合液を得る工程と、前記混合液にフッ素樹脂によって撥水処理された炭素粉末を添加する工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、有機溶媒に、貴金属触媒を担持した炭素粉末を分散させて分散液を得る工程と、この分散液と固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合し、固体電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程

【0024】に示す反応により、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになるため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0025】さらに、図2に示すように触媒層2にさらにフッ素樹脂1で撥水処理した炭素微粉末を添加することによって、触媒粒子3を過多に被覆することなくガスチャネル7を形成でき、高電流密度域でより高い分極特性を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0026】さらに、固体高分子電解質のアルコール溶液を滴下して添加することにより、貴金属触媒を被覆する固体高分子電解質が薄層化され、反応ガスの拡散・透過が起こりやすくなる。

【0027】また、本発明の別 の方法は、有機溶媒と固体高分子電解質のアルコール溶液とを混合して、固体高分子電解質のコロイドを生成、分散させたコロイド状分散液を得る工程と、前記コロイド状分散液に貴金属触媒を担持した炭素粉末を添加して炭素粉末の表面に固体高分子電解質のコロイドを吸着させた混合液を得る工程と、前記混合液にフッ素樹脂によって撥水処理された炭

と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなるものである。

【0018】以上のような製造方法では、あらかじめ貴金属触媒を担持した炭素粉末を有機溶媒に分散させ、その後、この炭素粉末に固体高分子電解質のコロイドを均一に吸着させるので、図1に示す電極の断面の概略図より、電極1の触媒層2の内部で、触媒の微粒子3と炭素微粉末4と固体高分子電解質5とを、相互に均一に密着した状態にすることが可能となる。

【0019】このような触媒層2の構成によって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末4相互の空孔が形成するガスチャネル7と、含水した固体高分子電解質5が形成するプロトンチャネル8と、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルが、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中9はガス拡散層、10は固体高分子電解質膜である。

【0020】従って、水素極では、

【0021】

【化1】 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

【0022】に示す反応により、また酸素極では、

【0023】

【化2】



素粉末を添加する工程と、この混合液をガス拡散層の片面に塗布して電極を作製する工程と、作製した電極を固体高分子電解質膜の少なくとも片面に加圧一体化する工程とからなるものである。

【0028】以上のような製造方法では、有機溶媒に固体高分子電解質のコロイドを分散させた液中に、まず最初に貴金属触媒を担持した炭素粉末を添加して、この炭素粉末の表面に集中的に固体高分子電解質のコロイドを吸着させ、その後、撥水処理された炭素粉末を添加しているので、貴金属触媒を担持した炭素粉末と固体高分子電解質とを十分に、かつ均一に接触させることができ、図2に示すように電極1の触媒層2の内部で、触媒の微粒子3と炭素微粉末4と固体高分子電解質5とを、相互に均一に、かつ十分に密着した状態で分散させることができる。

【0029】このような触媒層2の構成によって、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末4相互の空孔が形成するガスチャネル7と、含水した固体高分子電解質5が形成するプロトンチャネル8と、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルが、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中10は、固体高分子電

解質膜である。また、触媒層2にフッ素樹脂11で撥水処理した炭素微粉末を添加することによって、触媒粒子3を過多に被覆することなくガスチャネル7を形成でき、高電流密度域でより高い分極特性を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となる。

【0030】以下、本発明の実施の形態を図3～図6を用いて説明する。

(実施の形態1) 本発明の一実施例の全ての製造工程を図3に示し、その中の第1の工程と第2の工程の詳細を図4に示した。これらを用いて、本発明の製造方法を説明する。

【0031】まず、第1の工程では、図4(a)のように有機溶媒12に、触媒を担持した炭素微粉末13を分散させる。第2の工程において、図4(b)に示すように前記分散液に固体高分子電解質5を含むアルコール溶液14を混合する。そして、図4(c)に示す固体高分子電解質5のコロイドを生成する。このコロイド状の固体高分子電解質5が触媒を担持した炭素微粉末13の表面に吸着する。有機溶媒12の量と分子鎖の違いおよびアルコール溶液14の量により固体高分子電解質5の凝集の大きさは変化し、吸着の均一性を制御できる。この固体高分子電解質5を吸着した触媒を担持した炭素微粉末13同士を超音波分散などを用いて衝突させると、炭素微粉末に吸着した固体高分子電解質がほかの炭素微粉末4にも吸着し、図4(d)のように橋かけ凝集を生じて分散液がペースト状になる。

【0032】この第1の工程および第2の工程に統いて図3に示すように第3の工程では、このペーストをガス拡散層9上に塗布して成型する。第2の工程での橋かけ凝集によりガス拡散層9内部への触媒を担持した炭素微粉末13の侵入が防止され、有機溶媒12及びアルコール溶液14のみがろ過分離されて、ガス拡散層9の表面への触媒層2の形成が可能となる。第4の工程では、固体高分子電解質膜10に電極1をホットプレスすることにより電池が作製される。その電極の断面の概略図を図2に示している。

【0033】(実施の形態2) 本発明の一実施例の全ての製造工程を図5に示し、その中の第1の工程と第2の工程の詳細を図6に示した。これらを用いて、本発明の製造方法を説明する。

【0034】まず、第1の工程では、図6(a)に示すように固体高分子電解質5を含むアルコール溶液14と有機溶媒12とを混合・攪拌することによって固体高分子電解質5のコロイド状分散液を生成する。図6(b)に示す第2の工程において、このコロイド状分散液に、触媒を担持した炭素微粉末13を添加すると、固体高分子電解質5が触媒を担持した炭素微粉末13の表面に吸着する。有機溶媒の量と分子鎖の違いにより固体高分子電解質5の凝集の大きさは変化し、吸着の均一性を制御できる。次に、図6(c)に示すようにPTFEを25

～70重量%添加して撥水処理した炭素粉末15を25g添加した。この固体高分子電解質5を吸着した触媒を担持した炭素微粉末13と撥水処理炭素粉末15とを超音波分散などを用いて衝突させると、触媒を担持した炭素微粉末に吸着した固体高分子電解質がほかの炭素微粉末4にも吸着し、図6(d)のように橋かけ凝集を生じて分散液がペースト状になる。

【0035】この第1の工程および第2の工程に統いて図5に示す第3の工程では、このペーストをガス拡散層9上に塗布して成型する。第2の工程での橋かけ凝集によりガス拡散層9内部への触媒を担持した炭素微粉末13の侵入が防止され、溶媒のみがろ過分離されて、ガス拡散層9の表面への触媒層2の形成が可能となる。第4の工程では、固体高分子電解質膜10に電極1をホットプレスすることにより電池が作製される。その電極の断面の概略図を図2に示している。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0037】(実施例1) まず、(実施の形態1)における第1の工程では、エステル類の有機溶媒としてn-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)を用い、この有機溶媒に白金触媒を10～25重量%担持させた炭素微粉末50gを分散した。

【0038】第2の工程において、上記の分散液に固体高分子電解質として米国アルドリッヂ・ケミカル社製の商品名“5%Na_{fi}on溶液”を用い、n-酢酸ブチル60gに対してNa_{fi}on高分子1gを混合することによって、白色のコロイドが生じた。コロイド状の固体高分子電解質はただちに触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着し、全ての高分子電解質溶液を添加し終えしばらくの後、攪拌を停止すると上澄み液は透明に変化した。この固体高分子電解質の吸着した炭素粉末同士を超音波分散器を用いて衝突させると、吸着高分子がほかの炭素粉末にも吸着して橋かけ凝集を生じ、分散液がペースト状になった。

【0039】第3の工程で、このペーストを重量比で予め20～60%のフッ素樹脂を添加した(株)東レ製のカーボンペーパ基板上に塗着した。第2の工程での橋かけ凝集がカーボンペーパ内部への触媒微粒子の侵入を防ぎ、溶媒のみが分離ろ過されて、基板表面に触媒層の成型が可能となった。

【0040】第4の工程で米国デュポン社製の商品名Na_{fi}on膜の両面に上記電極を120～200℃の温度、5～100kg/cm²の圧力を加えてホットプレスし、電池Aを作製した。

【0041】本実施例ではエステル類の有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数8以上のエステル溶媒、例えばアクリル酸2-

エチルヘキシルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じた。沈殿すると第2工程での炭素粉末への吸着の均一性が低下するため固体高分子電解質の分散が悪くなり、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0042】(実施例2) 上記の第1の工程において、エーテル類の有機溶媒としてテトラヒドロフラン(C_4H_8O)を用いた他は、(実施例1)と同様の工程とし、電池Bを作製した。

【0043】この(実施例2)ではエーテル類の有機溶媒としてテトラヒドロフランを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数2以下のエーテル溶媒、例えばジエチルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイドは生成しなかった。

【0044】また、極性基に結合する炭素鎖の炭素数6以上のエーテル溶媒、例えばジヘキシルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0045】(実施例3) 上記の第1の工程において、ケトン類の有機溶媒としてメチルアミルケトン($CH_3CO(C_2H_5)_2$)を用いた他は、(実施例1)と同様の工程とし、電池Cを作製した。

【0046】この(実施例3)ではケトン類の有機溶媒としてメチルアミルケトンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数3以下のケトン溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。

【0047】また、極性基に結合する炭素鎖の炭素数9以上のケトン溶媒、例えばメチル- n -ノニルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0048】(実施例4) 上記の第1の工程において、アミン類の有機溶媒として n -ブチルアミン($CH_3(CH_2)_3NH_2$)を用いた他は、(実施例1)と同様の工程とし、電池Dを作製した。

【0049】この(実施例4)ではアミン類の有機溶媒として n -ブチルアミンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数6以上のアミン溶媒、例えばシクロヘキシリアルアミンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0050】(実施例5) 上記の第1の工程において、カルボン酸類の有機溶媒として n -酢酸(CH_3COOH)を用いた他は、(実施例1)と同様の

工程とし、電池Eを作製した。

【0051】この(実施例5)ではカルボン酸類の有機溶媒として n -酢酸を用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数7以上のカルボン酸溶媒、例えばオクタン酸に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0052】他の有機溶媒としてアルコール類およびグリコール類、例えばインソプロピルアルコール、エテレングリコール、デシルアルコールを用いたが、これらすべての溶媒はコロイドを生成せず、本発明のような効果を得られなかった。

【0053】また、極性基を持たない有機溶媒、例えばヘキサン、トルエン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、ナフサ、ケロシン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、固体高分子電解質の分散が悪く電池の分極特性はほとんど取り出せなかった。

【0054】(実施例6) 上記の第1の工程において、(実施例1)で用いた誘電率5.01の有機溶媒として n -酢酸ブチル($CH_3COOCH_2(CH_2)_2CH_3$)、(実施例2)で用いた誘電率7.58の有機溶媒としてテトラヒドロフラン(C_4H_8O)、(実施例3)で用いた誘電率9.77の有機溶媒としてメチルアミルケトン($CH_3CO(C_2H_5)_2$)と共に誘電率3.44の有機溶媒としてプロピオン酸(C_3H_6COOH)を用い、それ以外は(実施例1)と同様の工程とし、電池A、B、Cとともに電池Fを作製した。

【0055】上記実施例では誘電率3~10の有機溶媒を用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、誘電率10以上の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ10.34、37.7、42.5の n -オクタノール、エテレングリコール、グリセリン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイドは生成しなかった。

【0056】また、誘電率3以下の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ1.89、2.28、2.38、2.27、2.02の n -ヘキサン、ベンゼン、トルエン、 p -キシレン、ドデカン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0057】なお、誘電率は温度によって変化する。したがって、本発明で取り扱う値は一般的な便覧、ハンドブック等に記載されているように原則的に20~25℃の温度で測定された値で代表させた。

【0058】(実施例7) 上記の第1の工程の分散液の調整において、さらにPTFEを25~70重量%添加して撥水処理した炭素粉末25gを添加した他は、(実施例1)と同様の工程とし、電池A'を作製した。

【0059】(実施例8) 第2の工程において有機溶媒に触媒を担持した炭素微粉末を分散させた分散液に攪拌しながら固体高分子電解質を含むアルコール溶液を滴下して混合した他は(実施例1)と同様の工程として、電池Gを作成した。

【0060】(実施例9) 第1の工程の分散液の調整において、さらにPTFEを25~70重量%添加して撥水処理した炭素粉末25gを添加した他は、(実施例8)と同様の工程とした。撥水処理炭素粉末の添加方法は、図7(a)~(c)に示す3種類の方法について検討し、それぞれ単電池G'a、G'b、G'cを作成した。

【0061】(比較例1) 従来の技術による固体高分子型燃料電池の製造方法の一例を示す。

【0062】まず、白金触媒を10~25重量%担持させた炭素微粉末を、PTFEを25~70重量%添加することによって撥水処理した炭素微粉末と混合した。

【0063】この触媒層用混合粉末を、フッ素樹脂を重量比で20~60%添加したカーボンベーパ上に散布し、340~380°Cの温度と5~20kg/cm²の圧力でホットプレスして電極を作成した。

【0064】この電極への固体高分子電解質の添加は、イソプロピルアルコール2ml当たりNa_{afion}溶液0.05~1.5gを混合した溶液をカーボンベーパ側からポンプによって吸引した状態で塗布し、乾燥する方法を用いた。このようにして作製した電極を実施例1と同様の方法で固体高分子膜と接合して電池Xを作製し以上の実施例1~9および比較例の電池A~G、A'、G'a~cおよびXを用いて、図8に示した燃料電池の測定セルを作成し、これらを用いて試験を行った。

【0065】図8において、10は固体高分子電解質膜を示す。上記の実施例及び比較例では固体高分子電解質膜10には米国デュポン社製の“Na_{afion}117膜”を用いた。図中16および17はそれぞれ負極及び正極を示す。固体高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり1.0mg/cm²としたが、0.1~3.0mg/cm²の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当たりの重量で0.5mg/cm²とした。この単電池の負極側に、90°Cの温度で加湿した水蒸ガスを、また正極側には80°Cの温度で加湿した酸素ガスをそれぞれセルの入口から出口に向けて供給して放電試験を行った。

【0066】図9に、本発明の実施例1~5および7~9と比較例の電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。本発明の電池A~G、A'、G'a~G'cは、電流密度200mA/cm²において、それぞれ電池電圧0.77V、0.73V、0.70V、0.69V、0.68V、0.77V、0.78V、0.78V、0.78V、0.78Vを示した。

【0067】一方、従来法による比較例の電池Xは、電

流密度200mA/cm²において、電池電圧0.62Vを示した。

【0068】上記各電池の分極試験の結果より、実施例1~5及び7のようにそれぞれの極性基の中で有効な炭素鎖をもつ有機溶媒を用いた本発明の工程で作製した電池は、いずれも従来の電池Xよりも高い特性を示すことがわかった。

【0069】また、本実施例の電池A、A'、G、G'a、G'bおよびG'cの抵抗補正後の850mVにおける電流密度はそれぞれ30mA/cm²、29mA/cm²、45mA/cm²、45mA/cm²、40mA/cm²および41mA/cm²であった。抵抗補正後の850mVにおける電流密度は反応面積の指標となることから、電池G'a、G'bおよびG'cは電池AおよびA'に比較して反応面積が増加したといえる。これは触媒担持炭素粉末を有機溶媒に分散させた液に攪拌しながら固体高分子電解質のアルコール溶液を滴下することにより、生成直後の固体高分子電解質の微細なコロイドが触媒担持炭素粉末に吸着し、コロイドが高分散したためと考えられる。また電池G'aと比較して電池G'bおよびG'cは反応面積が小さくなつた。これは電池G'aでは高分子電解質は触媒担持炭素粉末にのみ吸着するが、電池G'bおよびG'cには高分子電解質が撥水処理した炭素にも吸着するためと考えられる。

【0070】さらに、1000mA/cm²における電池AおよびA'の電池電圧はそれぞれ0.37Vおよび0.58Vであるのに対し、電池G、G'a、G'bおよびG'cの電池電圧は0.5V、0.63V、0.62Vおよび0.63Vと高くなつた。これは個体高分子電解質のアルコール溶液を滴下して添加すると、触媒を被覆する個体高分子電解質が薄層化され、反応ガスの拡散・透過が起りやすくなつたためと考えられる。

【0071】図10に、本発明の実施例6および7のように誘電率が3~10の有機溶媒を用いた代表例、および比較例の電池の電圧-電流特性をそれぞれ示した。ただし、電池F以外の電池は実施例1~3および7と同じ有機溶媒に該当し、同じ試験結果である。本発明の実施例による電池A、B、C、F、A'は、電流密度200mA/cm²において、それぞれ電池電圧0.77V、0.73V、0.70V、0.67V、0.78Vを示した。

【0072】一方、従来法による比較例の電池Xは、電流密度200mA/cm²において、電池電圧0.62Vを示した。

【0073】各電池の分極試験の結果より、実施例6及び7のように誘電率が3~10の有機溶媒を用いた本発明の工程で作製した電池は、いずれも比較例の電池Xよりも高い特性を示すことがわかった。また、上記誘電率の範囲のうち特に誘電率5~8の有機溶媒は効果が大きく、有機溶媒の安全性と経済性を考慮すると、酢酸ブチ

ルが最適であると判断できる。

【0074】以上のように、本発明の製造方法による電極を用いて燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となった。

【0075】また、電池A'はフッ素樹脂で撥水処理した炭素粉末を触媒層に添加したため反応ガスの供給能が向上し、電池電圧が上昇した。

【0076】ただし、フッ素樹脂が25重量%未満では良好な撥水性が得られなくてガス供給の供給路の形成が不十分になる。また、フッ素樹脂が70重量%を超えると触媒表面をフッ素樹脂が被覆してしまい、反応に寄与

する触媒の面積が減少する。

【0077】図11に本発明の実施例1および7の電池の電流密度 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ と $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ におけるPTFEによって撥水処理した炭素粉末の添加率と電圧の関係を示した。活性化分極支配領域である $50\text{mA}/\text{cm}^2$ における電圧は、撥水処理した炭素粉末の添加率が50重量%以上でやや低下するが出力にはほとんど影響しなかった。 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ では撥水処理炭素粉末の增加にともなって電圧が上昇したが、60重量%に至って電池電圧は著しく低下した。

【0078】

【表1】

| 撥水処理後粉末の 添加率/% | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|----------------------|---|----|----|----|----|----|----|
| 触媒層厚み/ μm | 8 | 23 | 24 | 33 | 44 | 52 | 64 |

【0079】(表1)に撥水処理した炭素微粉末の各添加率における触媒層の厚みを示した。撥水処理炭素微粉末の増加によって、触媒層の厚みが大きくなっていることがわかる。

【0080】低電流密度領域での電圧低下がほとんど見られないことから、撥水処理した炭素粉末を添加することによってPTFEによる白金触媒の被覆、すなわち反応面積の減少を抑制することが可能となった。さらに撥水処理した炭素粉末の添加によって電極の厚みは増加するが、ガスチャネルが形成されることによって電極のガス透過能が向上し、 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上の高電流密度域での電圧が上昇するといえる。しかし、撥水処理した炭素粉末の添加率が60重量%以上ではPTFEによる白金触媒の被覆と電極厚みの増加とにより、ガスチャネル形成の効果を打ち消して特性が低下すると考えられる。したがって、フッ素樹脂を添加して撥水処理した炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末の炭素重量に対して10~50重量%添加したとき効果を示した。

【0081】図12に本発明の実施例8および実施例9の電池GおよびG'aの $50\text{mA}/\text{cm}^2$ と $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ における、撥水処理した炭素粉末の添加量と電圧の関係を示した。

【0082】図11と同様に活性化分極支配領域である $50\text{mA}/\text{cm}^2$ における電圧は撥水処理した炭素粉末の添加率が、50重量%以上でやや低下するが出力にはほとんど影響しなかった。 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ では撥水処理炭素粉末の増加に伴って電圧が上昇したが、60重量%にいたって電池電圧は著しく低下した。これらの結果より、実施例1および7と同様に、撥水処理炭素粉末の添加によって白金触媒を被覆することなくガスチャネルが形成されて、ガス透過能が向上したといえる。さ

らに、撥水処理炭素粉末の添加率が60重量%以上では実施例1および7の場合と同様の理由により特性が低下した。なお、本実施例の電池G'bおよびG'cにおいても撥水処理した炭素粉末の添加率と電圧の関係は電池G'aと同様の効果が得られた。

【0083】(実施例10)上記の(実施の形態2)における第1の工程では、誘電率5.01の有機溶媒としてn-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$)と固体高分子電解質として米国アルドリッヂ・ケミカル社製の商品名“5%Naftion溶液”を用いた。Naftion高分子1gに対してn-酢酸ブチル60gを混合することによって、白色のコロイド状分散液が生じた。

【0084】第2の工程において、上記のコロイド状分散液に白金触媒を10~25重量%担持させた炭素微粉末50gを添加すると、分散していた固体高分子電解質が触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着し、上澄み液は透明に変化した。この固体高分子電解質の吸着した炭素粉末同士を超音波分散器を用いて衝突させると、吸着高分子がほかの炭素粉末にも吸着して橋かけ凝集を生じ、分散液がペースト状になった。

【0085】第3の工程で、このペーストを重量比で予め20~60%のフッ素樹脂を添加した(株)東レ製のカーボンベーパ基板上に塗着した。第2の工程での橋かけ凝集がカーボンベーパ内部への触媒微粒子の侵入を防ぎ、溶媒のみが分離ろ過されて、基板表面に触媒層の成型が可能となった。

【0086】第4の工程で米国デュポン社製の商品名Naftion膜の両面に上記電極を120~200℃の温度、5~100kg/cm²の圧力を加えてホットプレスし、電池Hを作製した。

【0087】第1の工程において、有機溶媒としてn-酢酸ブチル(誘電率5.01)を用いたのに代えて(表2)に示す物質を用いた以外は電池Hと同様の工程とし

て電池I~Kを作成した。

【0088】

【表2】

| 有機溶媒 | 誘電率 | フッ素樹脂添加 | |
|-----------|------|---------|------|
| | | 有り | 無し |
| n-酢酸ブチル | 5.01 | 電池H | 電池Y |
| テトラヒドロフラン | 7.58 | 電池I | 電池I' |
| メチルアミルケトン | 9.77 | 電池J | 電池J' |
| n-ブタノン | 3.44 | 電池K | 電池K' |

【0089】本実施例では誘電率3~10の有機溶媒の代表例としてn-酢酸ブチルを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、誘電率10以上の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ10.34、37.7、42.5のn-オクタノール、エチレングリコール、グリセリン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。

【0090】また、誘電率3以下の有機溶媒、例えば誘電率がそれぞれ1.89、2.28、2.38、2.27、2.02のn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、ドデカン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生

じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0091】なお、誘電率は温度によって変化する。したがって、本発明で取り扱う値は一般的な便覧、ハンドブック等に記載されているように原則的に20~25℃の温度で測定された値で代表させた。

【0092】(実施例11) 第1の工程において有機溶媒として実施例10で用いたn-酢酸ブチル($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、エステル類)に代えて(表3)に示す物質を用いた以外は電池Hと同様の工程として電池I~Lを作成した。ただし、電池I、JおよびKはそれぞれ実施例10と同じ電池である。

【0093】

【表3】

| 有機溶媒 | フッ素樹脂添加 | | |
|--------|-----------|-----|------|
| | | 有り | 無し |
| エステル類 | n-酢酸ブチル | 電池H | 電池Y |
| エーテル類 | テトラヒドロフラン | 電池I | 電池I' |
| ケトン類 | メチルアミルケトン | 電池J | 電池J' |
| アミン類 | n-ブチルアミン | 電池L | 電池L' |
| カルボン酸類 | n-酢酸 | 電池K | 電池K' |

【0094】本実施例ではエステル類の有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数8以上のエステル溶媒、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、第2工程での炭素粉末への吸着の均一性が低下したため固体高分子電解質の分散が悪くなり、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0095】また、エーテル類の有機溶媒としてテトラヒドロフランを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイド状分散液の分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数2以下のエーテル溶媒、例えばジエチルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイドは生成しなかった。

【0096】さらに、極性基に結合する炭素鎖の炭素数

6以上のエーテル溶媒、例えばジヘキシルエーテルに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0097】また、ケトン類の有機溶媒としてメチルアミルケトンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数3以下のケトン溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルプロピルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合にはコロイド状分散液は生成しなかった。

【0098】さらに、極性基に結合する炭素鎖の炭素数9以上のケトン溶媒、例えばメチル-n-ノニルケトンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0099】また、アミン類の有機溶媒としてn-ブチ

ルアミンを用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数6以上のアミン溶媒、例えばシクロヘキシリアルミンに固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0100】また、カルボン酸類の有機溶媒としてn-酢酸を用いたが、溶媒の炭素鎖の違いによりコロイドの分散状態が変化し、極性基に結合する炭素鎖の炭素数7以上のカルボン酸溶媒、例えばオクタン酸に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、電池の分極特性がほとんど取り出せなかった。

【0101】また、他の有機溶媒としてアルコール類およびグリコール類、例えばイソプロピルアルコール、エチレングリコール、デシルアルコールを用いたが、これらすべての溶媒はコロイドを生成せず、本発明のような効果が得られなかった。

【0102】また、極性基を持たない有機溶媒、例えばヘキサン、トルエン、ドデカン、シクロヘキサン、ベンゼン、ナフサ、ケロシン等に固体高分子電解質の分散液を添加した場合には、固体高分子電解質が白色の沈殿を生じ、固体高分子電解質の分散が悪く電池の分極特性はほとんど取り出せなかった。

【0103】(比較例2) 濡水処理炭素粉末の効果を確かめるために濡水処理炭素粉末を添加しなかった他は、(実施例10)と同様の方法で固体高分子膜と接合して電池Yを作製した。さらに(表2)および(表3)に示す物質を用いた以外は電池Yと同様の工程として電池I', J', K'およびL'を作製した。

【0104】(比較例3) 従来の技術による固体高分子型燃料電池の製造方法の一例を示す。

【0105】まず、白金触媒を10~25重量%担持させた炭素微粉末を、PTFEを25~70重量%添加することによって濡水処理した炭素微粉末と混合した。

【0106】この触媒層用混合粉末を、フッ素樹脂を重量比で20~60%添加したカーボンペーパー上に散布し、340~380°Cの温度と5~20kg/cm²の圧力でホットプレスして電極を作成した。

【0107】この電極への固体高分子電解質の添加は、イソプロピルアルコール2ml当たりNafion溶液0.05~1.5gを混合した溶液をカーボンペーパ側からポンプによって吸引した状態で塗布し、乾燥する方法を用いた。このようにして作製した電極を(実施例10)と同様の方法で固体高分子膜と接合して電池Xを作製した。

【0108】以上の実施例及び比較例の電池H~L, H'~L', XおよびYを用いて、図8に示した燃料電池の測定セルを作成し、これらを用いて試験を行った。

【0109】図8において、10は固体高分子電解質膜を示す。上記の実施例及び比較例では固体高分子電解質膜10には米国デュポン社製の“Nafion 117膜”を用いた。図中16および17はそれぞれ負極及び正極を示す。固体高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり1.0mg/cm²としたが、0.1~3.0mg/cm²の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当たりの重量で0.5mg/cm²とした。この単電池の負極側に、60°Cの温度で加湿した水素ガスを、また正極側には60°Cの温度で加湿した酸素ガスをそれぞれセルの入口から出口に向けて供給して放電試験を行った。

【0110】図13に本発明の実施例10および比較例の電池H, XおよびYの電流-電圧特性を示した。電流密度50mA/cm²および900mA/cm²においては電池H, Yとも差は見られなかつたが、電流密度1100mA/cm²において、本発明の実施例の電池Hは電池電圧0.37Vを示した。一方、比較例2の濡水処理炭素粉末を添加しなかつた電池Yは電流密度1100mA/cm²において、電池電圧0.09Vを示した。また比較例3の電池Xでは電流密度1100mA/cm²においては放電が不可能であった。

【0111】(表4)に本発明の実施例10と11の電池I, J, KおよびNと比較例2の電池I', J', KおよびN'の50mA/cm²および900mA/cm²における電池電圧を示した。

【0112】

【表4】

| | 50 mA/cm ² における電池電圧 | 900 mA/cm ² における電池電圧 |
|-------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 電池 I | 0. 80 V | 0. 35 V |
| 電池 J | 0. 78 V | 0. 32 V |
| 電池 L | 0. 74 V | 0. 28 V |
| 電池 K | 0. 77 V | 0. 30 V |
| 電池 I' | 0. 80 V | 0. 22 V |
| 電池 J' | 0. 785 V | 0. 15 V |
| 電池 L' | 0. 75 V | 0. 08 V |
| 電池 K' | 0. 78 V | 0. 10 V |

【0113】50 mA/cm²においては撥水処理炭素粉末の添加による違いはみられなかったが、900 mA/cm²においてはいずれも撥水処理炭素粉末を添加した電池が高い電池電圧を示した。また比較例3の電池Xは900 mA/cm²においても放電が不可能であった。

【0114】上記各電池の分極試験の結果より本発明の実施例10および11の電池は、いずれも従来の電池より高い特性を示すことがわかった。

【0115】以上のように、本発明の製造方法による電極を用いて燃料電池を構成することによって、より高い放電性能を示す固体高分子型燃料電池を実現することが可能となった。これは、固体高分子電解質が触媒表面に、より均一に吸着して反応有効面積が増大したこと、及び触媒へのプロトン供給能が向上したこと、の2つの効果によると考えられ、これらによって活性化過電圧とプロトン供給の濃度過電圧が減少し、特性が向上したと考えられる。

【0116】さらに、比較例2の撥水処理炭素粉末を添加しなかったものと比較して、本発明の実施例の各電池の電圧が高電流密度域で向上したことより、本発明の実施例の各電池では、撥水処理炭素粉末の添加により触媒層に図2に示したような反応ガスの供給路が形成され、ガス供給能が向上し、反応ガスの濃度過電圧が減少し電池電圧が上昇したと考えられる。

【0117】なお、フッ素樹脂が25重量%未満では良好な撥水性が得られなくてガス供給の供給路の形成が不十分になる。また、フッ素樹脂が70重量%を超えると触媒表面をフッ素樹脂が被覆してしまい、反応に寄与する触媒の面積が減少する。

【0118】図14に本発明の実施例10の電池Hの各電流密度における撥水処理炭素粉末の添加率と電圧の関係を示した。

【0119】活性化分極支配領域である50 mA/cm²における電圧は、添加量50%まで変化がなく、50%で低下した。従って、50%未満では触媒の撥水処理炭素粉末による被覆は生じなかつたと考えられる。

【0120】高電流密度域において撥水処理炭素粉末の最適域がみられ、1100 mA/cm²では10%以上50%未満において撥水処理炭素粉末を添加しない場合と比べて効果がみられた。

【0121】図14には、撥水処理炭素微粉末の触媒層の厚みへの影響も示した。撥水処理炭素微粉末の増加によって、触媒層の厚みが大きくなっていることがわかる。

【0122】本発明の実施例では、低電流密度領域での電圧低下がほとんど見られないことから、撥水処理した炭素粉末を添加することによってPTFEによる白金触媒の被覆、すなわち反応面積の著しい減少はみられなかった。さらに、撥水処理した炭素粉末の添加によって電極の厚みは増加しているが、高電流密度域での電圧が上昇していることからガス供給路形成の効果はかなり大きいといえる。しかし、撥水処理した炭素粉末の添加率が過剰になるとPTFEによる白金触媒の被覆と電極厚みの増加とにより、ガス供給路形成の効果を打ち消して特性が低下すると考えられる。したがって、フッ素樹脂を添加して撥水処理した炭素粉末は、貴金属触媒を担持した炭素粉末の炭素重量に対して10重量%以上50重量%未満の添加量が最適といえる。

【0123】また、上記それぞれの有機溶媒の添加量は、より微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0124】なお、エステル類の有機溶媒の代表例としてn-酢酸ブチルを用いたが、分子内にエステル基を有しあつ炭素数1~7の炭素鎖を有する溶媒であればよく、ぎ酸プロピル、ぎ酸ブチル、ぎ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸イソブチル、酢酸ベンチル、酢酸インベンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イン酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチ

ル、酢酸プロピル、イソ酢酸イソプロピル、酢酸2-エトキシエチルエチル、酢酸2-(2エトキシエトキシ)エチル等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0125】また、エーテル類の有機溶媒の代表例としてテトラヒドロフランを用いたが、分子内にエーテル基を有しつつ炭素数3~5の炭素鎖を有する溶媒であればジプロピルエーテル、チブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルエチレングリコールデニチルエーテル、トリプロピレンジコールモノメチルエーテル、テトラヒドロビラン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0126】さらに、ケトン類の有機溶媒の代表例としてメチルアミルケトンを用いたが、分子内にケトン基を有しつつ炭素数4~8の炭素鎖を有する溶媒であればメチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシリケトン、チブロピルケトン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0127】また、アミン類の有機溶媒の代表例としてn-ブチルアミンを用いたが、分子内にアミノ基を有しつつ炭素数1~5の炭素鎖を有する溶媒であればイソブロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャルブチルアミン、イソベンチルアミン、デニチルアミン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。また、カルボン酸類の有機溶媒の代表例としてn-酢酸を用いたが、分子内にカルボキシル基を有しつつ炭素数1~6の炭素鎖を有する溶媒であれば酢酸、ブロピオン酸、吉草酸、カブロン酸、ヘブタン酸等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

【0128】また、上記それぞれの有機溶媒の添加量は、より微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0129】なお本実施例の電池では撥水材としてPTEFを用いたが、撥水性を有しつつ耐酸性の樹脂であれば同様の効果が得られ、上記実施例に限定されるものではない。例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロブリレン共重合体やテトラフルオロエチレン/バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体やテトラフルオロエチレン/エチレン共重合体を用いても良い。

【0130】また、上記実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとバーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッヂ・ケミカル社製の“5%Naflion溶液”を用いたが、プロトン交換基をもつ高分子電解質であれば、上記実施例に限定されるものではなく、分子構造の異なる高分子を用いても同様の効果が得られた。例えば、バーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体

からなる高分子を用いてもよい。

【0131】さらに、本実施例では燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、または酸化剤として空気を用いた燃料電池や直接にメタノールを燃料に用いた液体燃料電池に適用することも可能である。

【0132】さらにまた、本発明の固体高分子電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用も効果がある。

【0133】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造法では電極内部で固体高分子電解質と触媒の接触性ならびに分散状態を向上させることができ、水素などの燃料ガスもしくは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素微粉末の空孔が形成するガスチャネルと、含水した固体高分子電解質が形成するプロトンチャネルと、炭素微粉末相互が接続して形成する電子チャネルの3つのチャネルが同じ触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大する。

【0134】したがって、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われ、より高い放電性能を発揮する固体高分子型燃料電池を提供することができる。

【0135】また、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末を添加することにより触媒粒子を過多に被覆することなくガスチャネルを形成し、高電流密度域での放電特性にすぐれた固体高分子型燃料電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電極の断面を示す概略図

【図2】本発明の他の実施例における電極の断面を示す概略図

【図3】本発明の実施例における固体高分子型燃料電池の製造工程を示すブロック図

【図4】(a) 本発明の触媒担持炭素粉末の分散液状態を示す図

(b) 本発明の固体高分子電解質との混合の状態を示す図

(c) 本発明の固体高分子電解質の触媒担持炭素微粉末への吸着状態を示す図

(d) 本発明の橋かけ凝集状態を示す図

【図5】本発明の他の実施例における固体高分子型燃料電池の製造工程を示すブロック図

【図6】(a) 本発明のコロイド生成工程を示す図

(b) 本発明の触媒担持炭素微粉末の添加とコロイドの吸着工程を示す図

(c) 本発明の撥水処理炭素粉末の添加工程を示す図

(d) 本発明の橋かけ凝集状態を示す図

【図7】本発明の実施例における授水処理炭素微粉末を添加する工程を示すブロック図

【図8】本発明の実施例における固体高分子型燃料電池の単電池の模式断面図

【図9】燃料電池の電圧-電流特性を示す図

【図10】燃料電池の電圧-電流特性を示す図

【図11】授水処理炭素粉末の添加率と電池電圧との関係を示す図

【図12】授水処理炭素粉末の添加率と電池電圧との関係を示す図

【図13】燃料電池の電圧-電流特性を示す図

【図14】本発明の実施例における授水処理炭素粉末と電池電圧および触媒層の厚みの変化を示す図

【符号の説明】

1 電極

2 触媒層

3 触媒微粒子

4 炭素微粉末

5 固体高分子電解質

6 電子チャネル

7 ガスチャネル

8 プロトンチャネル

9 ガス拡散層

10 固体高分子電解質膜

11 フッ素樹脂

12 有機溶媒

13 触媒担持炭素微粉末

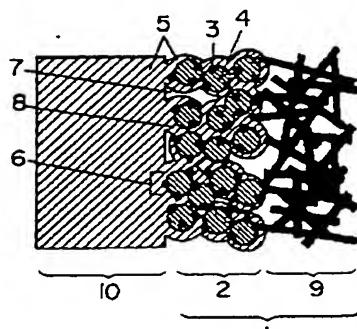
14 アルコール溶液

15 授水処理炭素粉末

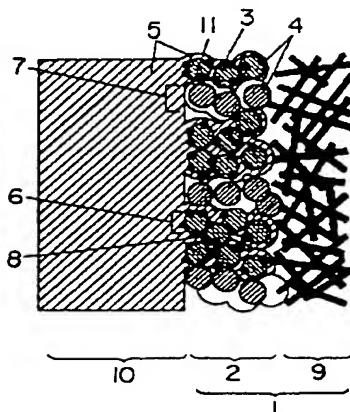
16 負極

17 正極

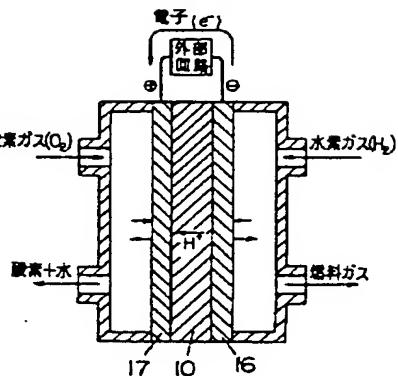
【図1】



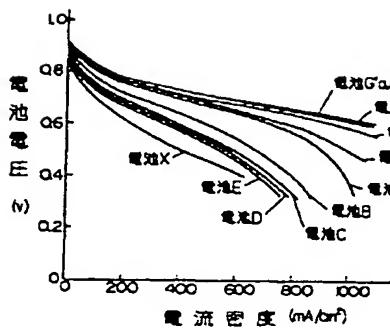
【図2】



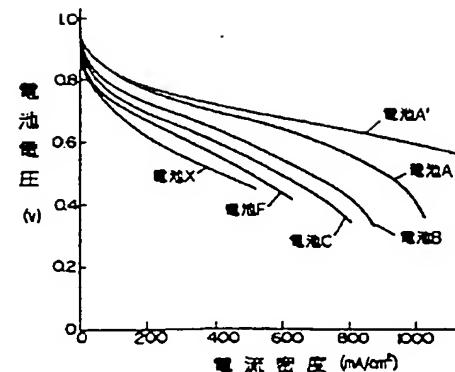
【図8】



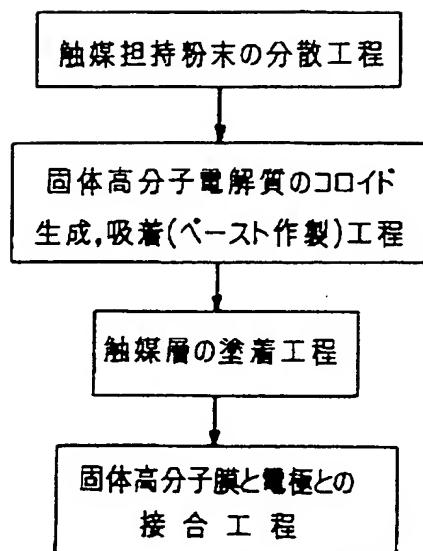
【図9】



【図10】



【図3】



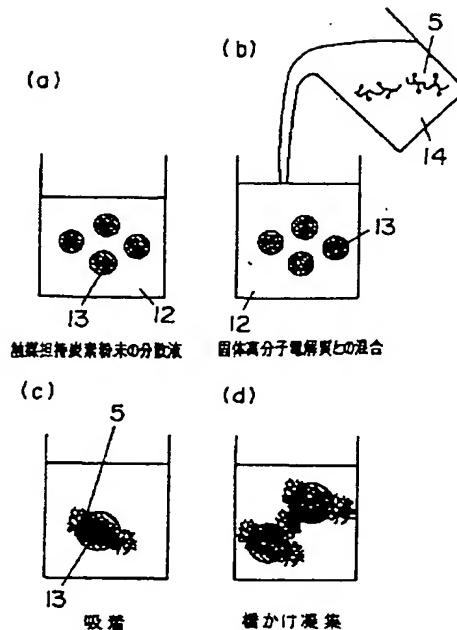
第1の工程

第2の工程

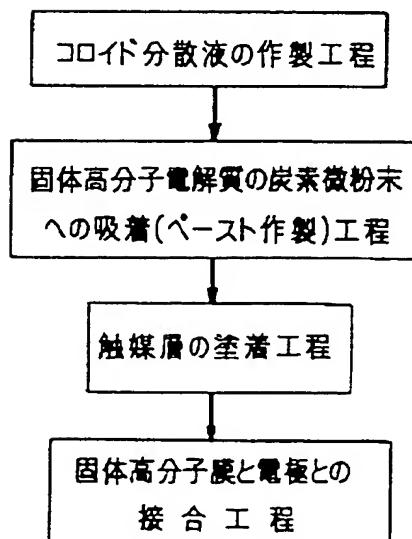
第3の工程

第4の工程

【図4】



【図5】



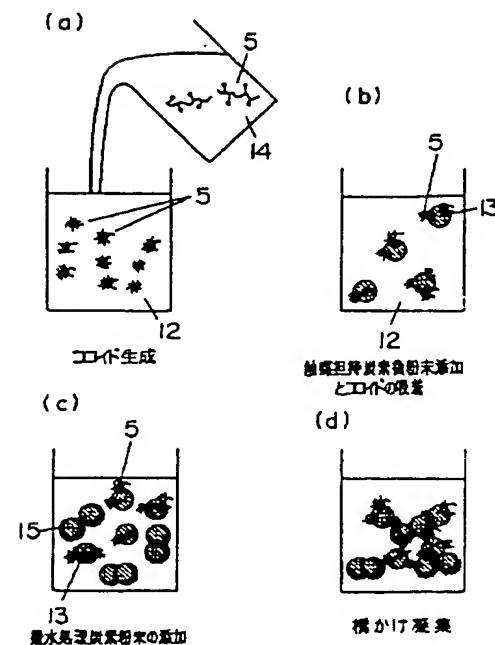
第1の工程

第2の工程

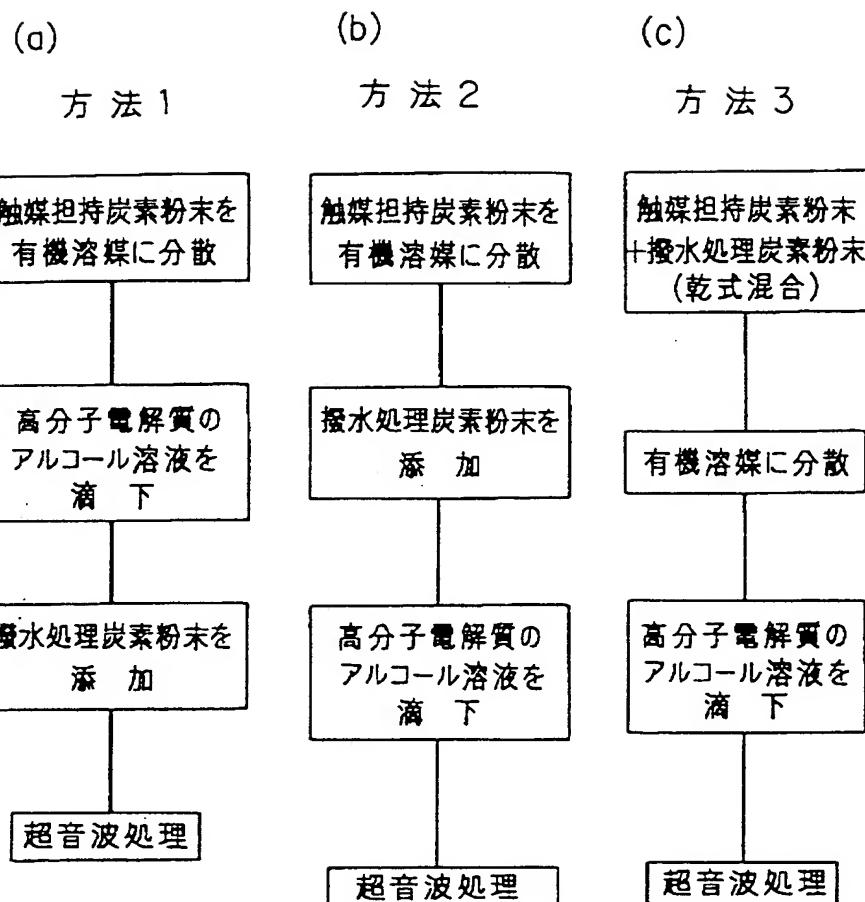
第3の工程

第4の工程

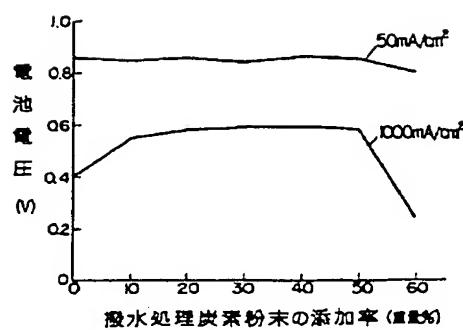
【図6】



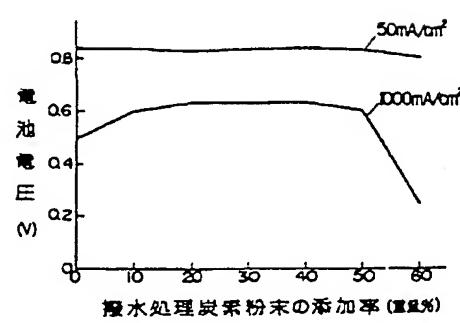
【図7】



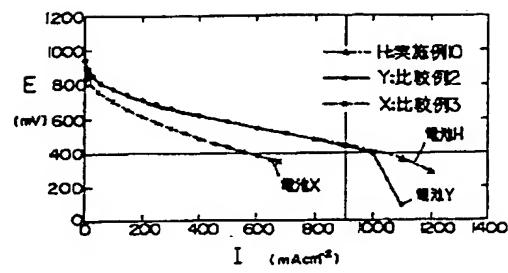
【図11】



【図12】



【図1.3】



【図1.4】

